

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-A.2008.32.2.143

# 진공 플라즈마 처리를 통한 초소수성 표면 제작 및 특성 평가

나종주<sup>†</sup> · 정용수\* · 김완두\*\*

(2007년 10월 22일 접수, 2007년 12월 24일 심사완료)

## Fabrication of Super Water Repellent Surfaces by Vacuum Plasma

Jong Joo Rha, Yong Soo Jeong and Wan Doo Kim

**Key Words:** Super Hydrophobic(초소수), Plasma Etching(플라즈마 에칭), UV Irradiation(UV 조사)

### Abstract

Super-hydrophobic surfaces showed that contact angle of water was higher than 140 degrees. That surface could be made several methods such as Carbon nano tubes grown vertically, PDMS asperities arrays, hydrophobic fractal surfaces, and self assembled monolayers coated by CVD and so on. However, we fabricated super-hydrophobic surfaces with plasma treatments which were very cost efficient processes. Their surfaces were characterized by static contact angles, advancing, receding, and stability against UV irradiation. Optimal surfaces showed static contact angles were higher than 150 degrees. Super-hydrophobic property was remained after UV irradiation for one week.

### 1. 서론

초소수성은 여러 산업 분야에서 관심을 끄는 표면특성이다. 이는 연꽃잎에서 보이는 자정효과를 분석하여 응용하려는 연구에서 시도 되었으며, 그 응용사례는 페인트,<sup>(1)</sup> 자동차용 유리,<sup>(2)</sup> 의류<sup>3)</sup>, 오염되지 않는 표면<sup>4)</sup> 등 다양하다. 이러한 초소수성 표면을 얻기 위하여 여러 가지 방법으로 제조되어 왔으며<sup>5-9)</sup> 최근에는 단분자막 코팅을 통해서도 얻을 수 있는 것으로 알려지고 있다.<sup>(10)</sup>

이에 대한 이론적인 연구는 1932년 Wenzel<sup>(11)</sup> 등이 주축이 되어 왁스의 표면 형상에 따른 물의 접촉각 거동을 연구한 것이 시초가 된다.

이후 여러 연구자들에 의해 표면거칠기 및 표면형상에 따른 접촉각의 거동에 대한 예측 및 설명이 추가되었다. 따라서 초소수성 표면을 나타내는 이론적인 연구는 완성 단계에 있으며, 최근의 연구 추세는 이러한 초발수 표면 제작을 쉽고 대면적화할 수 있는 공정 개발<sup>(1-9,14,15)</sup>에 초점이 맞추어지고 있다.

본 연구에서는 다양한 초소수 표면 제작 공정 중 매우 경제적이고 대면적화가 용이한 플라즈마 처리를 통한 초소수 표면 제작 공정 연구와 제작된 표면의 특성 분석을 수행하였다.

### 2. 이론적 배경

#### 2.1 소수성 표면

소수성 표면은 Zisman<sup>(12)</sup>의 논문에서 실험방법과 측정결과가 잘 정리되어 있다. Table 1은 가장 낮은 표면에너지 값을 가질 수 있는 표면조성을 순서대로 나열하였으며 그 임계값을 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 불소기가 많

<sup>†</sup> 한국기계연구원 부설 재료연구소 표면기술연구부  
E-mail : jjrha@kims.re.kr

TEL : (055)280-3554 FAX : (055)280-3570

\* 한국기계연구원 부설 재료연구소 표면기술연구부

\*\* 한국기계연구원 미래기술연구부

**Table 1** Surface constitution and their critical surface tensions<sup>(12)</sup>

Surface constitution	Critical Surface Tension (dynes/cm)
-CF <sub>3</sub>	6
-CF <sub>2</sub> H	15
-CF <sub>3</sub> and -CF <sub>2</sub> -	17
-CF <sub>2</sub> -	18
-CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	20
-CF <sub>2</sub> -CFH-	22
-CH <sub>3</sub> (Crystal)	22
-CH <sub>3</sub> (Monolayer)	24
-CF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	25
-CFH-CH <sub>2</sub> -	28

이 붙어 있는 기능이 표면에 분포해 있을 때 표면에너지가 낮아지게 된다. 이는 통상 표면에 소수성을 부여하거나 표면에너지를 낮추기 위하여 불소처리를 하는 이유를 보여주고 있다.

## 2.2 표면 형상 제어

### 2.2.1 표면거칠기 이론

표면거칠기에 따라 겉보기 접촉각은 틀려지게 된다. Wenzel<sup>(11)</sup> 등은 거칠기 인자(이론적으로 평탄한 표면에 대한 실제 표면적의 비)와 접촉각에 대한 관계를 식 (1)과 같이 제안하였다.

$$r = \frac{\cos \theta'}{\cos \theta} \quad (1)$$

$\theta'$  : 거친 표면에서의 겉보기 접촉각

$\theta$  : 이론적으로 평탄한 표면에서의 접촉각

이 식에서 거칠기 인자( $r$ )는 항상 1보다 크기 때문에 이론적인 접촉각이 90° 이상이 되면 겉보기 접촉각은 더 커지는 것을 알 수 있다. 이를 통하여 소수성 표면의 거칠기를 증가시킴으로 초소수성 표면을 얻을 수 있다. 이 이론의 예측에 근거하여 제작된 초소수 표면들의 사례로는 로투스산 페인트,<sup>(1)</sup> 자동차용 라커,<sup>(4)</sup> AKD(Alkylketen Dimer)<sup>(7)</sup> 등에서 볼 수 있으며 이들의 표면은 프랙탈 표면으로 규정할 수 있다.

### 2.2.2 표면돌기 이론

Cassie and Baxter 등<sup>(13)</sup>은 heterogeneous surface에서 두 상의 분율에 따른 겉보기 접촉각의 거동을 기술하고 있으며, 식 (2)와 같은 관계식을 제안하였다.

$$\cos \theta' = q_1 \cos \theta - q_2 \quad (2)$$

$\theta'$  : 겉보기 접촉각

$\theta$  : 고상물질 1에서의 접촉각

$q_1$ : 고상물질 1의 표면적 분율

$q_2$ : 기상의 표면적 분율

이 식의 의미는 다른 두 물질이 표면에 분포해 있을 때 물에 대한 겉보기 접촉각을 각 물질의 접촉각과 분율에 따라 달라지고 있음을 나타낸다. 특히 한 물질이 공기인 경우에 적용된다. 이러한 표면은 고상이 높은 종횡비를 가지는 돌기 형상이어야 하며, 그 종횡비의 비에 따른 표면 특성의 체계적인 연구가 진행되고 있는 중이지만, 통상 종횡비가 2~3 이상은 되어야 한다. 고상의 표면적 분율이 낮아질수록 겉보기 접촉각은 커지게 되고, 고상이 친수성을 가지는 표면일지라도 그 표면적 분율이 낮아져 기상의 분율이 높아지게 되면 그 표면의 겉보기 특성은 초소수성을 보일 수 있음을 암시하고 있다. 이는 최근의 PEG(Polyethylene Glycol) 표면에서 나노형상의 돌기들의 높이를 제어함으로써 그 높이에 따라 친수성과 소수성이 바뀔 수 있음을 Suh 등이 보고하고 있다.<sup>(14)</sup> 탄소나노튜브의 밀도와 튜브의 직경을 조절하여 표면 분율을 변화시키면서 겉보기 접촉각을 조절한 사례와<sup>(8,9)</sup> AAO(Anodic Aluminum Oxide) 템플레이트에서 기공의 직경에 따른 겉보기 접촉각을 조절한 사례<sup>(15)</sup> 등은 모두 heterogeneous surface에서의 고상 분율을 제어한 것이다.

## 3. 실험방법

거친 표면을 제조하기 위하여 PTFE(Polytetrafluoroethylene)를 진공중에서 RF 전원을 사용하여 -700 V의 바이어스 전압으로 스퍼터링하였다. 이때 산소와 아르곤 가스의 비율은 2:1이었으며, 처리시간은 2시간이었다. 그리고, PMMA(Poly Methyl Methacrylate) 표면을 2 Torr의 공기 분위기에서 플라즈마로 표면 에칭하여 거친 표면을 만들고 불소

화 처리를 하기 위하여  $\text{CHF}_3$  가스를 채워 4 Torr를 유지한 상태에서 플라즈마를 발생시켜 표면을 개질하였다. 이때 사용한 전극 구조는 2인치 크기의 두 구리 전극 중 전원이 가해지는 전극에 시편을 두었다. 방전 조건은 공기 중에서는 1.3 kV, 50 mA,  $\text{CHF}_3$  가스 중에서는 2.2 kV, 80 mA로 유지하였다. 플라즈마 에칭은 공기 중에서 20분,  $\text{CHF}_3$  가스 중에서 5분 처리하였다.

제조된 각각의 시편에 DI(Deionized) water 10  $\mu\text{l}$ 의 sessile drop에서 접촉각을 측정하였다. 그리고 sessile drop에 물의 양을 증가시키면서 물방울이 전진할 때의 접촉각인 전진각과 반대로 물을 제거하면서 후진할 때의 후진각을 측정하여 전진각과 후진각의 차이인 히스테리시스를 계산하였다. 또한, 제조된 표면의 UV 조사에 대한 안정성을 살펴보기 위하여 15 W 용량의 185 nm 파장의 램프 1개와 15 W 용량의 254 nm 파장의 램프 2개를 동시에 켜서 1주일 동안 조사한 후 접촉각을 측정하였다. 이때 시편과 램프 사이의 거리는 13 cm였다.

제조된 시편의 표면형상을 측정하기 위하여 AFM(Atomic Force Microscope)을 사용하였으며, 표면 거칠기는  $\alpha$ -step을 사용하여 플라즈마 처리 전과 후를 비교하였다.

#### 4. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에 PTFE의 플라즈마 에칭 전과 후의 물에 대한 접촉각을 나타내었다. 플라즈마 에칭을 하기 전 PTFE 표면에서의 접촉각은  $123^\circ$ 였으며, 에칭 후에는 접촉각이  $150^\circ$ 로 증가하였다.

플라즈마 에칭 전과 후의 표면 조도를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 사용한 PTFE 표면은 플라즈마 처리 전 중심선 평균 거칠기가  $1.55 \mu\text{m}$ 로 비교적 거친 표면이었으며 이는 PTFE의 이론적

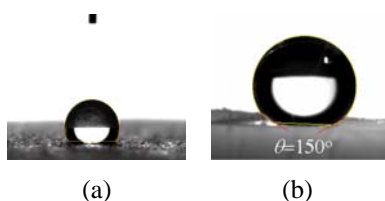


Fig. 1 Contact angles on PTFE surfaces; (a) before plasma etching, (b) after

인 접촉각인  $108^\circ$ 보다 높은 값은  $123^\circ$ 를 보인 이유이다. 그리고 플라즈마 에칭 후 중심선 평균 거칠기가  $3.15 \mu\text{m}$ 로 증가하였으며, 이때 접촉각이  $150^\circ$ 로 증가하였다.

Fig. 3은 PMMA 재료를 플라즈마 에칭하기 전과 후에 접촉각을 측정한 결과이다. PMMA 표면은  $85^\circ$ 의 접촉각을 보였으며 플라즈마 에칭 후 불소 처리한 표면에서는 접촉각이  $152^\circ$ 였다.

실험에 사용된 PMMA 표면에서 플라즈마 에칭 전과 후의 표면 조도를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 사용된 PMMA는 중심선 평균 거칠기가  $8.6\text{nm}$ 로 매우 평탄한 표면을 가지고 있었으며 플라즈마 에칭 후 중심선 평균 거칠기가  $38.6\text{nm}$ 로 증가하였다. 대기압 플라즈마 에칭 시 공기 중에서만 처리된 시편은 물에 대한 접촉각이 측정하기 어려울 정도로 퍼지게 되나 불소화 처리를 하게 되면 Fig. 3에서와 같이  $150^\circ$ 이상으로 증가하게 된다. 이는 PMMA 표면이 평탄할 때  $90^\circ$  이하의 값을 가지기 때문에 표면이 거칠어지면

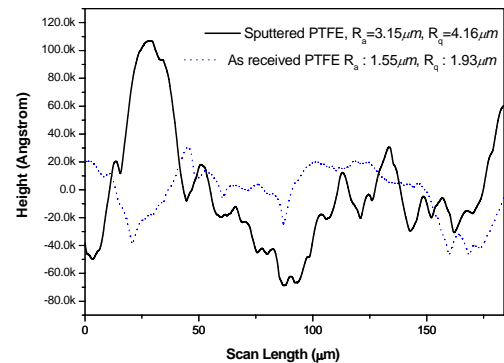


Fig. 2 Surface profiles of PTFE surfaces before plasma etching and after

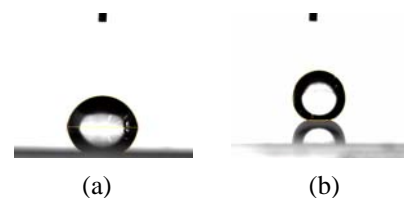
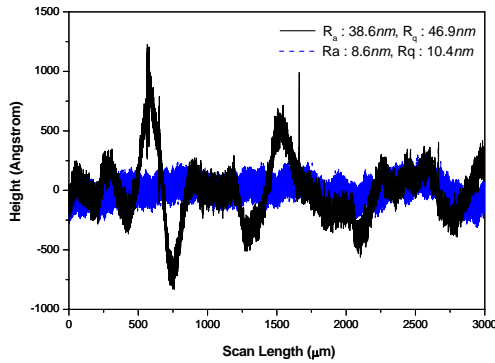
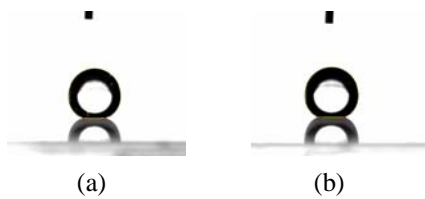


Fig. 3 Contact angles on (a) glass surface, (b) PTFE, (c) PMMA surface treated by atmospheric plasma in air for 5min and then  $\text{CHF}_3$  for 5min



**Fig. 4** Surface profiles of PMMA after atmospheric plasma etching in air 5min and then CHF<sub>3</sub> for 5min



**Fig. 5** Change of contact angle on plasma etched PMMA surface; (a) before UV irradiation, (b) after UV irradiation for a week

더욱 낮은 겉보기 접촉각을 보이게 된다는 Wenzel 모델을 따르고 있음을 보여주고 있다. Fig. 4의 플라즈마 에칭된 표면에서 돌기 형상들의 종횡비가 매우 낮아 Cassie 모델은 적용되지 않음을 알 수 있다. 이상에서와 같이 플라즈마 에칭을 통하여 비교적 손쉬운 방법으로 초소수 표면을 제작할 수 있었다. 플라즈마는 전극의 크기에 따라 처리되는 시편의 크기를 조절할 수 있기 때문에 매우 큰 시편의 제작도 가능하다. 현재, 실험실에서 제작된 PMMA의 크기는 2인치 정도이나 대면적화는 매우 용이할 것으로 판단된다.

초소수성 표면이 자기세정 작용을 하기 위해서는 물방울이 표면에서 쉽게 굴러야 한다. 이는 접촉각이 높아야 하는 것과 더불어 표면에서의 결합이 적어야 함을 의미하며, 이는 물방울의 전진각과 후진각과의 차이인 히스테리시스가 작아야 한다. Table 2에는 플라즈마 에칭된 PTFE 표면과 PMMA 표면에서의 히스테리시스를 정리한 것이다. Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 PTFE의

**Table 2** Hysteresis of contacting angles between advancing angles and receding angles on PTFE and PMMA surfaces etched by plasma

	Advancing angle	Receding angle	Hysteresis
PTFE	141°	138°	3°
PMMA	147°	138°	9°

**Table 3** Bond energy of various bonds

kinds of bond	Bond Energy (eV)
C-C	3.8
C-H	4.5
C-F	4.7

표면에서의 히스테리시스가 PMMA 표면에 비해 적은 것을 보여 주고 있다.

제조된 초소수성 표면은 모두 탄화수소분자로 구성되어 있으며, 이들은 UV조사에 의해 분해가 되는 것으로 알려져 있다. 따라서 이들의 UV조사에 대한 안정성을 살펴보기 위하여 UV조사를 일주일 동안 실시한 후에 접촉각 변화를 살펴 보았다. Fig. 5는 플라즈마 에칭된 PMMA 표면에서의 접촉각을 나타낸 것으로 (a)는 UV조사 전에 측정한 것으로 접촉각이 160°였으며, (b)는 일주일 동안 UV를 조사한 후 변화된 접촉각으로 154°를 보여 주고 있다. 따라서 본 실험에서 제작된 초소수성 표면은 비교적 UV조사에 대해 안정적임을 보여 주고 있다.

UV조사 실험에 사용된 파장인 185nm, 254nm는 각각 6.7eV와 4.9eV의 에너지를 가진다. Table 3은 탄화수소 분자들의 결합 종류와 결합에너지를 나타내었다. 이들의 결합에너지는 UV조사에 사용된 파장의 에너지에 비해 적은 값을 가지고 있어 UV조사에 의해 분해될 수 있음을 보여주고 있다. 특히, C-C결합 에너지가 C-H, C-F의 결합에너지에 비해 낮은 값을 가지고 있어 UV 조사에 의해 탄화수소 분자 사슬의 back-bone 구조에서

분해가 먼저 일어날 것으로 예측된다.

## 5. 결 론

소수성을 가진 PTFE 표면을 진공 스퍼터링 방법으로 표면 거칠기를 증가시켜 물에 대한 접촉각 150°를 얻을 수 있었으며, 85°의 접촉각을 가지는 PMMA 표면을 플라즈마 에칭과 불소화 처리를 통하여 152°의 초소수성 표면을 제작할 수 있었다. 그리고 초소수성을 가진 PMMA 표면은 일주일 동안의 UV 조사 실험에서도 매우 안정적인 임을 확인할 수 있었다.

## 참고문헌

- (1) Fero GMBH, 2002, "Self-Cleaning Paint Coating and a Method and Agent for Producing the Same," WO02/064266 A2.
- (2) Ashland Inc., 2002, "Water Repellent Glass Treatment for Automotive Applications," US6,461,537 B1.
- (3) Nano-Tex, LLC., 2003, "Water Repellent and Soil-Resistance Finish for Textiles," US6,544,594 B2.
- (4) BASF Aktiengesellschaft, 2004, "Compositions for Producing Difficult-to-Wet Surface," US6,683,126 B2.
- (5) Bartell, F. E. and Shepard, J. W., 1953, "Surface Roughness as Related to Hysteresis of Contact Angle. I. The System Paraffin-Water-Air," *J. Phys. Chem.*, Vol.57, pp. 211~215.
- (6) Wei Chen, Alexander Y. Fadeev, Meng, Che Hsieh, Didem Oner, Jeffrey Youngblood, and Thomas J. McCarthy, 1999, "Ultrahydrophobic surfaces: Some Comments and Examples," *Langmuir*, Vol. 15, pp. 3395~3399.
- (7) Satoshi Shibuichi, Tomohiro Onda, Naoki Satoh, and Kaoru Tsujii, 1996, "Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure," *J. Phys. Chem.*, Vol. 100, pp. 19512~19517.
- (8) Ren, Z. F., Huang, Z. P., Xu, J. W., Wang, J. Bush, H., P., Siegel, M. P. and Provencio, P. N., "Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass," 1998, *Science*, Vol. 282, pp. 1105~1107.
- (9) Kenneth K. S. Lau, Jose Bico, Kenneth B. K. Teo, Manish Chhowalla, Gehan A. J. Amaratunga, William I. Miline, Gareth H. McKinley, and Karen K. Gleason, 2003, "Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests," *Nano Letters*, Vol. 3, No. 12, pp. 1701~1705.
- (10) Atsushi Hozumi and Osamu Takai, 1997, "Preparation of Ultra Water-Repellent Films by Microwave Plasma-Enhanced CVD," *Thin Solid Films*, Vol. 303, pp. 222~225.
- (11) Wenzel, R. N., "Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water," 1936, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 28, p. 988.
- (12) Zisman, W. A., 1963, "Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution," *Advances in Chemistry Series*, Vol. 43, pp. 1~50.
- (13) Cassie, A. B. D. and Baxter, S., "Wettability of Porous Surfaces," 1944, *Trans Faraday Soc.*, Vol. 40, p. 546.
- (14) Suh Kahp Y. and Jon Sangyong, 2005, "Control over Wettability of Polyethylene Glycol Surfaces Using Capillary Lithography," *Langmuir*, Vol. 21, pp. 6836~6841.
- (15) Rocio Redon, A. Vazquez-Olmos, M. E. Mata-Zamora, A. Ordonez-Medrano, F. Rivera-Torres, and J. M. Saniger, "Contact Angle Studies on Anodic Porous Alumina," *J. of Colloid and Interface Science*, Vol. 287, pp. 664~670.